

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

_____ Кружаев В.В.

«___» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

Получение твердых растворов системы CdS-PbS на основе тонких пленок сульфида кадмия
гидрохимическим методом с применением технологии ионного обмена

(Заключительный)

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

Научный руководитель

(подпись, дата)

Исполнитель

(подпись, дата)

Екатеринбург 2013

Реферат

1. ФИО автора (ов): Форостяная Наталья Александровна

Forostyanaya Natalia Alexandrovna

2. Аннотация: В данной работе изучались состав, структура и морфология многофазных полупроводниковых пленок свежесозданного сульфида кадмия и пленок CdS, выдержанных в растворе ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Композиции на основе сульфида кадмия, образовавшиеся на межфазной границе $\text{CdS}_{\text{ТВ}}/\text{Pb}^{2+}_{(\text{аqua})}$, исследовались методами, электронной микроскопии, а также был проведен сравнительный анализ спектров комбинационного рассеяния полученных образцов и индивидуальных сульфидов кадмия и свинца. Впервые показана возможность получения твердых растворов замещения в халькогенидных системах путем ионного обмена на межфазной границе «пленка халькогенида металла – водный раствор».

In this paper we studied the composition, structure and morphology of the multi-phase semiconductor thin films of cadmium sulfide films and CdS, which aged in a solution of lead acetate $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. The composition based on cadmium sulfide, which formed at the interface $\text{CdS}_{(\text{sol})}/\text{Pb}^{2+}_{(\text{аqua})}$, were studied by electron microscopy and comparative analysis of the Raman spectra of the samples. For the first time the possibility of obtaining solid solutions in chalcogenide systems by ion exchange at the interface " metal chalcogenide film - water solution " was shown.

3. Ключевые слова: тонкие пленки, твердый раствор, сульфид кадмия, сульфид свинца, гидрохимическое осаждение, ионный обмен

thin film, solid solution, cadmium sulfide, lead sulfide, chemical bath deposition, ion exchange

4. Тема отчета: Получение твердых растворов системы CdS-PbS на основе тонких пленок сульфида кадмия гидрохимическим методом с применением технологии ионного обмена.
Preparation of CdS – PbS solid solutions based on cadmium sulfide thin films by hydro-chemical method using ion exchange technology.

Содержание:

1. Реферат.....	2
2. Обозначения и сокращения.....	4
3. Введение.....	5
4. Основная часть.....	6
5. Заключение	11
6. Список используемых источников.....	12

Обозначения и сокращения

ΔG – энергия Гиббса

ΔE – ширина запрещенной зоны

ПИ – ионное произведение

$PR_{M_mX_n}^0$ – термодинамическое произведение растворимости халькогенида металла

$\alpha_{M^{z_1+}}^m, \alpha_{X^{z_2-}}^m$ – долевые концентрации незакомплексованных ионов металла и халькогена (ионов серы);

$f_{M^{z_1+}}^m, f_{X^{z_2-}}^m$ – коэффициенты активности ионов металла и халькогена, которые характеризуют электростатические взаимодействия между частицами в системе.

Введение

В последнее время особое внимание уделяется исследованию солнечных элементов с $p - n$ переходом на основе полупроводникового CdS , в частности, интерес представляют тонкопленочные структуры системы $CdS - PbS$ [1]. Кроме того, введение узкозонного сульфида свинца в структуру широкозонного полупроводника CdS способствует увеличению радиационной стойкости тонких пленок последнего [2]. Преимуществом твердых растворов системы $CdS - PbS$ также является возможность плавного регулирования ширины запрещенной зоны ΔE , а, следовательно, оптических и электрофизических свойств, путем изменения состава. Итак, учитывая возможности применения тонких пленок CdS и PbS , а также тот факт, что оба индивидуальных сульфида являются весьма чувствительными к солнечному излучению, актуальной становится разработка методов синтеза твердых растворов системы $CdS - PbS$, позволяющих расширить диапазон их составов.

Известно, что для получения указанных соединений используют различные методы, например, термическое испарение в вакууме спеченной шихты, состоящей из CdS и PbS [2], гидрохимическое осаждение [3 – 7], синтез с применением технологий Ленгмюра-Блоджетт [8], метод спрей-пиролиза [9].

В настоящей работе для получения твердого раствора в системе $CdS - PbS$ был использован простой, экономичный технологический прием, условно названный методом ионообменного замещения. Эффективность данного метода была показана в работах коллектива кафедры Физической и Коллоидной химии Уральского Федерального Университета в последние несколько лет при получении многокомпонентных соединений переменного состава в системах $PbSe-SnSe$ [10], $PbS-Ag_2S$ [11].

Целью настоящей работы являлось исследование состава, структуры и морфологии пленок твердых растворов системы $CdS - PbS$, полученных методом ионообменного замещения на межфазной границе “пленка CdS – водный раствор соли свинца”.

Основная часть

Предполагалось, что при выдерживании тонкой пленки CdS в водном растворе соли свинца на границе раздела фаз «тонкая пленка – водный раствор соли кадмия (II)» будет протекать гетерогенная топохимическая ионообменная реакция, характеризующаяся стехиометрическим замещением ионов кадмия Cd^{2+} из твердой фазы тонкой пленки CdS на ионы свинца Pb^{2+} из раствора:



Для уменьшения объема экспериментальных исследований весьма актуальна возможность прогнозирования состава и структуры пленок. Расчетный метод, применяемый для анализа возможности протекания процесса, был подробно рассмотрен в [12].

Полнота протекания и кинетика гетерогенных ионообменных реакций зависят от термодинамических факторов, количественным критерием протекания процесса является изменение свободной энергии Гиббса ΔG^0 [13], которая рассчитывается с использованием величин произведений растворимости (ПР), в данном случае, индивидуальных сульфидов CdS и PbS.

В аналитической практике используется несколько способов выражения произведений растворимости: термодинамическое, условное и эффективное [14]. Для подбора условий синтеза твердых растворов замещения на основе халькогенидов изовалентных металлов из водных растворов удобно сопоставлять величины эффективных произведений растворимости халькогенидов металлов, как наиболее информативные величины, поскольку при этом учитывается температура, давление, ионная сила раствора и протекание побочных реакций. Эффективное произведение растворимости рассчитывают по формуле:

$$\text{ПР}'_{M_mX_n} = \frac{\text{ПР}^0_{M_mX_n}}{\alpha_M^m \cdot \alpha_X^n - f_M^m \cdot f_X^n} \quad (2)$$

Где $\text{ПР}^0_{\text{CdS}} = 1,6 \cdot 10^{-28}$, $\text{ПР}^0_{\text{PbS}} = 2,5 \cdot 10^{-27}$ [15].

В случае твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ на основе сульфида кадмия, получаемых по реакции (1) между твердой фазой сульфида CdS и ионами Pb^{2+} в контактирующем водном растворе, для реализации ионообменного процесса необходимо выполнение условия:

$$\text{ПР}_{\text{CdS}} > \text{ПР}_{\text{PbS}} \quad (3)$$

То есть, в водном растворе должны быть созданы такие условия, когда сульфид кадмия будет растворяться и переходить в фазу водного раствора, содержащего ионы Pb^{2+} , а последние, в свою очередь, смогут при этом взаимодействовать с ионами S^{2-} , получающимися при гидролитическом разложении CdS, образуя твердую фазу PbS. При этом переход от одной кристаллической структуры к другой ($\text{CdS}_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{PbS}_{\text{ТВ}}$) может быть сопряжен с образованием промежуточных фаз – твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ или $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$.

С использованием выражения (2), учитывая предположение об отсутствии электростатических взаимодействий между частицами в растворе ($f_{M^{2+}} = f_{X^{2-}} = 1$), был выполнен расчет эффективных произведений растворимости селенидов CdS и PbS при T от 298 К до 373 К для растворов, содержащих в качестве соли металла ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$ (рис. 1). Результаты вычислений представлены графически в виде температурной зависимости логарифма эффективных произведений растворимости сульфидов CdS и PbS от равновесных значений pH.

Из данных рисунка 1 видно, что в реакционной системе, представляющей собой водный раствор ацетата свинца, будет преимущественно осаждаться сульфид свинца, поскольку при этом $PP'_{PbS} < PP'_{CdS}$ для всего диапазона температур. Кроме того, можно отметить увеличение значений эффективного произведения растворимости при повышении температуры от 298 до 373. Таким образом, можно сделать вывод о возможности протекания ионообменного процесса в системе CdS – PbS на основе сульфида кадмия.

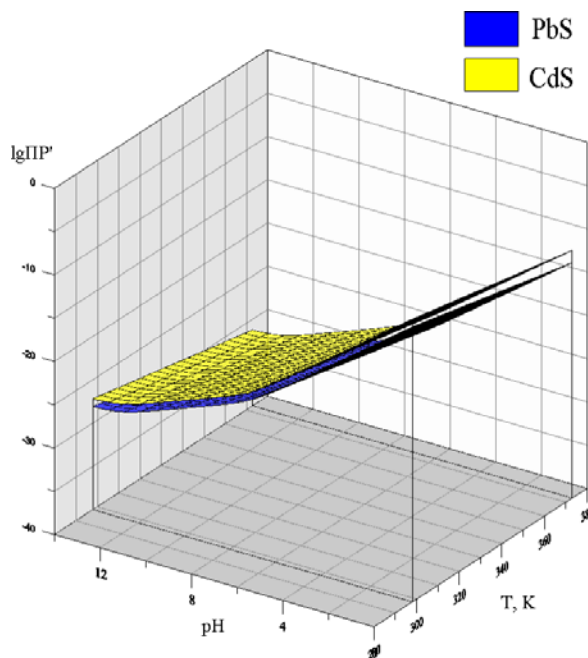


Рис. 1. – Зависимость величин эффективных произведений растворимости сульфидов кадмия и свинца от температуры

Результаты этих расчетов были использованы для выбора оптимальных условий при организации ионообменного процесса в системе $CdS_{тв}/Pb(II)_{aq}$.

В качестве исходного материала были использованы тонкие пленки сульфида кадмия толщиной 250 – 300 нм, полученные методом гидрохимического осаждения из реакционной системы, содержащей хлорид кадмия $CdCl_2$ (0,1 моль/л), лимоннокислый натрий $Na_3C_6H_5O_7$ (0,3 моль/л), водный раствор аммиака NH_4OH (4,0 моль/л) и тиокарбамид N_2H_4CS (0,6 моль/л). Осаждение вели в течение 90 мин при температуре 353 К на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50.

Модификация поверхности тонких пленок сульфида кадмия, а именно, ионный обмен, заключалась в выдерживании гидрохимически осажденной пленки CdS в растворе соли свинца (II), в качестве которой был использован ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$.

Продолжительность выдержки синтезированных слоев CdS в водном растворе $Pb(CH_3COO)_2$ при температурах 353 – 368 К варьировалась от 1 до 9 часов. В результате были получены тонкопленочные композиции толщиной около 300 нм.

Измерения толщины образцов пленок были выполнены на интерферометре МИИ-4М.

Термическую обработку пленок проводили в электропечи «ПМ-1.0-7» с использованием следующего режима: образцы помещали в печь и медленно нагревали от комнатной температуры до 573 К и отключали нагрев. Пленки подвергались нагреву со скоростью 3,5 град/мин.

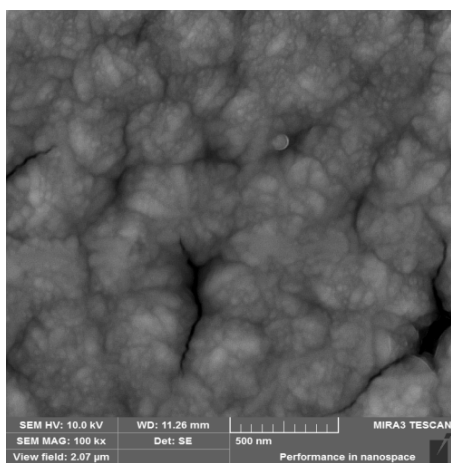
Для исследования морфологии поверхности и элементного состава пленок системы CdS – PbS, а также индивидуальных сульфидов кадмия и свинца, использовали растровый электронный микроскоп MIRA3LMV с рентгеноспектральным электронным микрозондовым анализом (EDX). При проведении элементного анализа глубина анализируемого слоя составляла ~1 мкм при напряжении первичного пучка 20 кВ. Поскольку толщина исследуемых пленок изменялась в пределах от 0,3 до 1,0 мкм, для уменьшения фонового сигнала от ситалловой или стеклянной подложек в ряде случаев напряжение пучка снижали до 10 кВ с целью уменьшения глубины анализа.

Точность определения элементного состава в атомных долях составляла ~10 %.

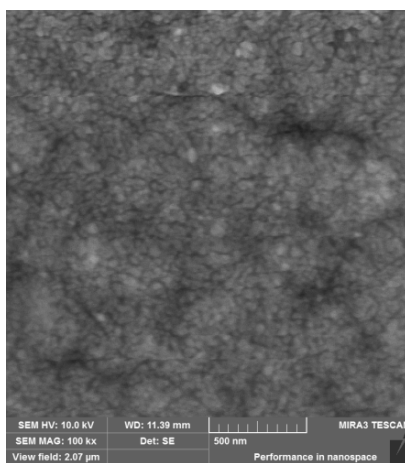
Для структурных исследований пленок была привлечена лазерная КР спектроскопия. Исследования выполнены на спектрометре RENISHAW RAMASCOPE. Спектры регистрировали на микроанализаторе Микрозонд Mole (аргоновый лазер мощностью до 600 мВт, $\lambda = 514.5$ нм).

Для проведения анализа морфологии и состава тонкопленочных слоев CdS – PbS, полученные образцы были исследованы методом растровой электронной микроскопии.

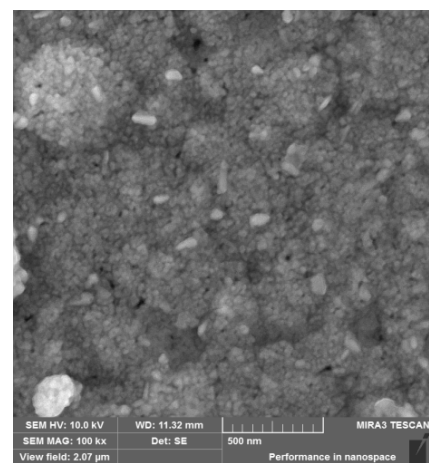
На рис. 2 показаны электронно-микроскопические изображения поверхности плёнок CdS, PbS и CdS, выдержанных в водном растворе ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ при максимальной из используемых температур, 368 К. Продолжительность контакта тонкой пленки с раствором ацетата свинца при этом варьировалась от 60 мин до 540 мин. По результатам растровой электронной микроскопии, в структуре поверхности модифицированных образцов были отмечены значительные изменения по сравнению с исходными пленками. С увеличением продолжительности и температуры синтеза наблюдается образование глобул, диаметр которых достигает 1 мкм, которые в свою очередь состоят из нанокристаллитов размером 10-50 нм, кроме того, отмечается появление у отдельных частиц, характерной для сульфида свинца, огранки.



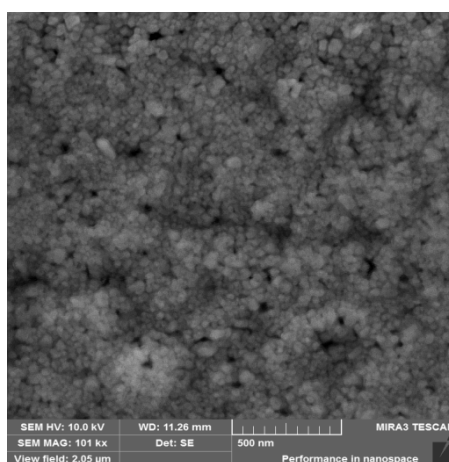
а



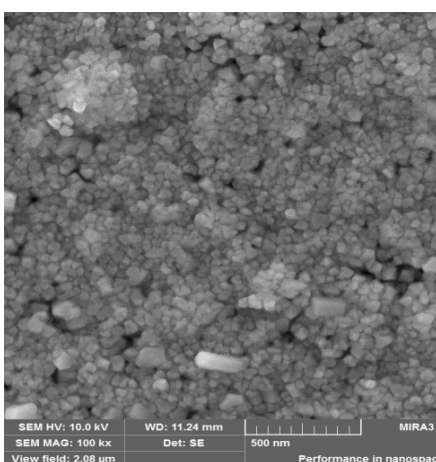
б



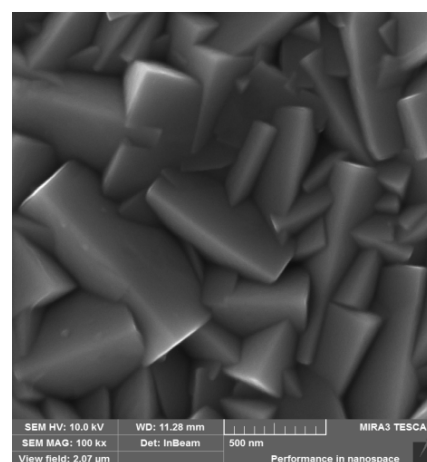
в



г



д



е

Рис.2. – Электронно-микроскопические изображения поверхности плёнок сульфида кадмия (а), CdS, выдержанных в 0,04 М растворе соли $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при температуре 368 К и различной продолжительности ионообменного процесса, мин: 60 (б), 180 (в), 420 (г), 540 (д) , а так же тонких пленок PbS

Элементный анализ полученных образцов в различных точках поверхности пленок, показал, что пленка состоит в основном из свинца, серы и кадмия. Следовательно, можно говорить о вхождении свинца в пленку.

На рис. 3, где в виде гистограмм изображены результаты элементного анализа, можно отчетливо видеть, как меняется содержание свинца, кадмия и серы в зависимости от температуры и времени ионного обмена. Был сделан вывод, что увеличение температуры и продолжительности ионного обмена приводит к росту содержания свинца и уменьшению содержания кадмия в пленке, содержание серы при этом меняется незначительно, в пределах ошибки анализа. Так максимально достигнутое количество свинца в составе тонкой пленки составило 42,6 ат.%, такое значение было достигнуто выдерживанием тонкой пленки сульфида кадмия в водном растворе ацетата свинца в течении 540 мин., при температуре синтеза 368 К. Количество свинца в образце,

соответствующему 60-ти минутному синтезу, при той же температуре составило 8,27 ат.%, т.е. при увеличении времени контакта тонкой пленки CdS с раствором соли свинца, содержание свинца в составе пленки возросло более чем в пять раз.

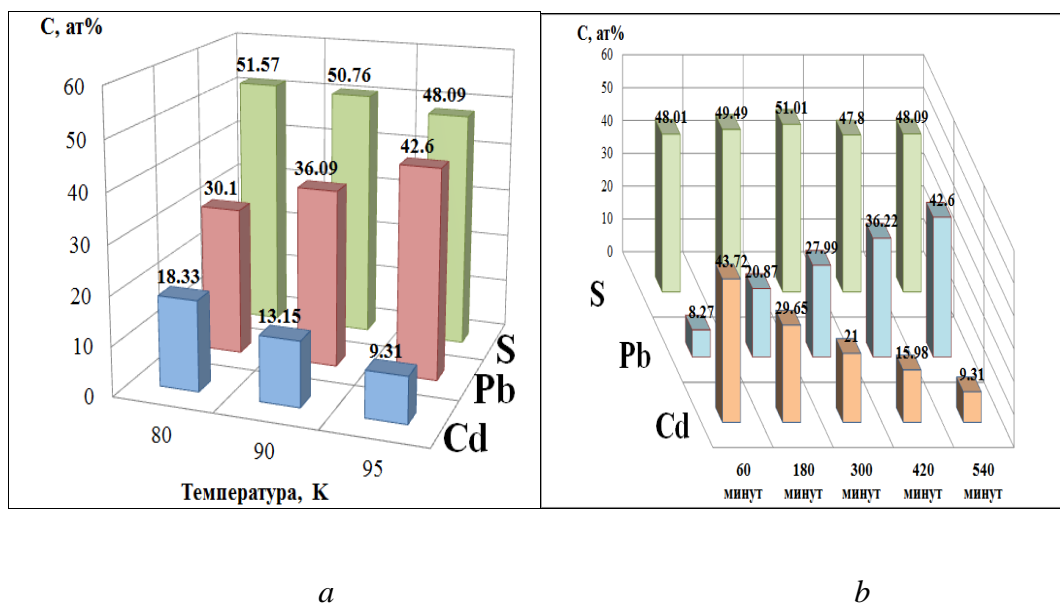


Рис. 3. – Элементный анализ пленок CdS-PbS, в зависимости от температуры (а) и продолжительности выдержки (б) пленки CdS в растворе соли свинца $Pb(CH_3COO)_2$

На рис.4 представлены спектры комбинационного рассеяния пленок сульфида кадмия, модифицированных в растворе ацетата свинца при температуре синтеза 368 К в течении 300 минут, а так же спектры пленок индивидуальных сульфидов кадмия и свинца, съемка которых проводилась в области $50 - 1000 \text{ см}^{-1}$. В спектре сульфида кадмия присутствует интенсивный пик 322 см^{-1} , характерный для CdS [16]. Характеристический пик сульфида свинца 138 см^{-1} [17], наблюдаемый в спектре пленки PbS, последовательно смещается в высокочастотную область до 143 см^{-1} , как для свежесоздаваемых, так и для термообработанных пленок. Это, вероятно, обусловлено замещением атомов свинца на более легкие атомы кадмия, т.е. из этого мы можем сделать вывод об образовании твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xS$ со стороны свинца. Причем термический отжиг обеспечивает более высокое содержание кадмия в структуре сульфида свинца (143 по сравнению с 140 см^{-1}).

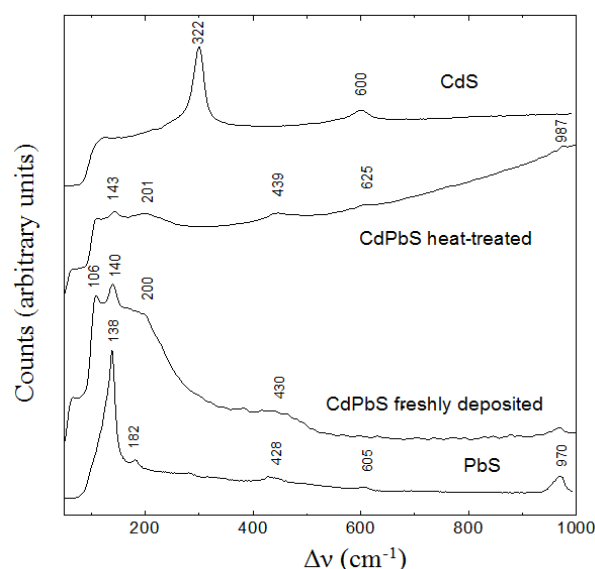


Рис.5. – Спектры комбинационного рассеяния тонких пленок CdS, PbS и CdS – PbS термообработанной и свежееосажденной

Заключение

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что выдержка химически осажденных пленок сульфида кадмия в водном растворе соли свинца обеспечивает включение PbS в состав пленки с образованием тонкопленочных композиций CdS-PbS, в том числе твердых растворов замещения $Pb_xCd_{1-x}S$. При этом последующая термообработка слоев при 423 К повышает содержание сульфида свинца в твердом растворе.

По проделанной работе можно сделать следующие выводы:

1. Термодинамическими расчетами показана вероятность ионнообменного замещения на границе “пленка CdS – водный раствор соли свинца” ионов кадмия на свинец(II), возрастающая с увеличением температуры процесса от 298 до 368 К.
2. Впервые методом ионнообменного замещения при выдержке пленки CdS с водным раствором соли свинца(II) получены слои системы CdS – PbS с содержанием свинца до 42,6 ат. %.
3. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния, было отмечено смещение частот колебаний связи Pb-S в высокочастотную область от 138 до 143 см^{-1} , исходя из чего, высказано предположение об образовании твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xS$.

Список использованных источников

1. *Obaid A.S., Mahdi M.A., Hasson Z., Bououdina M.* Preparation of chemically deposited thin films of CdS/PbS solar cell // *Superlattices and Microstructures*. 2012. V. 52. P. 816 – 823.
2. *Маляр И. В., Стецюра С. В.* Влияние морфологии и состава на радиационную стойкость гетерофазного материала CdS – PbS // *ФТП*. 2011. Т. 45. В. 7. С. 916 – 921.
3. *Mohammed M.A., Mousa A.M., Ponpon J. P.* Optical and optoelectric properties of PbCdS Ternary Thin Films Deposited by CBD // *Journal of semiconductor technology and science*. 2009. V. 9. №2. P.117 – 123.
4. *Bhushan S., Chandra T.* Stability effect in photoconducting studies of some chemically deposited CdS, (Cd – Pb)S and (Cd – Zn)S films// *Turk. J. Phys.* 2008. V. 32. P. 21 – 29.
5. *Ezenwa I.A., Ekpunobi A.J.* Optical properties and band offsets of CdS/PbS superlattice // *The pacific journal of science and technology*. 2010. V. 11. №1. P. 404 – 410 .
6. *Bhushan S., Mukher M., Bose P.* Electro- optical studies in chemically deposited La/Nd doped (Cd- pb)S films // *J of materials science: materials in electronics*. 2002. V. 13. P. 581 – 584.
7. *Snodh, Samiksha, Mulyankan* Photoconductivity, XRD and SEM studies of Gd(NO₃)₃ doped and undoped (Cd – Pb)S films of different concentration // *International research journal*. 2009. V. II. Issue 9 – 10 .
8. *Стецюра С.В., Маляр И.В., Сердобинцев А.А., Климова С.А.* Влияние параметров узкозонных включений на тип и величину вторично – ионного фотоэффекта в гетерофазных полупроводниках // *ФТП*. 2009. Т. 43. В. 8. С. 1102 – 1108.
9. *Kamruzzaman M., Dutta R., Podder J.* Synthesis and characterization of the as – deposited Cd_{1-x}Pb_xS thin films prepared by spray pyrolysis technique // *ФТП*. 2012. Т. 46. В. 7. С. 979 – 983.
10. *Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Воронин В.И., Марков В.Ф.* Синтез тонких пленок твердых растворов ионообменным // *Бутлеровские сообщения*. 2010. Т.21. №7. С. 29-33.
11. *Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Москалева А.А.* Получение тонких пленок твердых растворов PbS – Ag₂S методом ионообменного // *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т.26. №10. С. 36-42.
12. *Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Воронин В.И., Марков В.Ф.* Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 17. Оценка образования твердых растворов Pb_{1-x}Sn_xSe методом ионообменного замещения путем анализа эффективных произведений растворимости селенидов металлов // *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т.33. №2. С. 99 – 106.
13. *Стромберг, А. Г. Семченко Д.П.* Физическая химия: учебник для хим. спец. ВУЗов. Под ред. А. Г. Стромберга. 4-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2001. 527 с.
14. *Булатов М.И.* Расчеты равновесий в аналитической химии - Л.: Химия, 1984. – 184 с.
15. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448с.
16. *Prabhu Rajeev R* Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy // *Bull. Mater. Sci.* 2008. Vol. 31. № 3. P. 511 – 515.

17. *Gutiérrez P.R.* Growth of PbS Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath // Journal of Materials Science and Engineering. 2013. A 3 (1). P. 1 – 13.